

PAT-NO: JPo2000289341A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000289341 A

TITLE: OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: October 17, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAGANO, HIDEKI	N/A
NAGATAKI, YOSHIYUKI	N/A
OBARA, HIROSHI	N/A
YOSHIMIZU, TAKUHAKU	N/A
OTSUKA, TAKAHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI MAXELL LTD	N/A

APPL-NO: JP11101735

APPL-DATE: April 8, 1999

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a disklike write once optical information recording medium which enables a dip process to be performed, with

a uniform
membrane thickness and shows outstanding recording properties and
productivity
by forming a recording layer of a fluorine substituted ether solution of
a
cyanine coloring matter represented by a specific formula, on a
substrate.

SOLUTION: A dip process is desirably used which forms a film by
soaking a
substrate in a solution obtained by dissolving a cyanine organic
coloring
matter represented by the formula as an organic coloring matter
constituting a
recording layer. In the formula, R and R' may be each the same or
different
and is a fluorine-substituted alkyl group; Z is a hydrogen atom, an
alkyl group
or the like or halogen; Y and Y' may be each the same or different and
are
C(CH₃)₂, HC=CH, S or O; X is twin ions i.e., a halogen ion or a
halogen
compound ion; A and A' may be each the same or different and an
atom group
constituting a benzene ring or a substituted benzene ring.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-289341

(P2000-289341A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	Y 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 6	G 1 1 B 7/24	5 1 6 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-101735
(22) 出願日 平成11年4月8日 (1999. 4. 8)

(71) 出願人 000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(72) 発明者 長野 秀樹
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72) 発明者 長瀬 義幸
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(74) 代理人 100099793
弁理士 川北 喜十郎 (外1名)

最終頁に続く

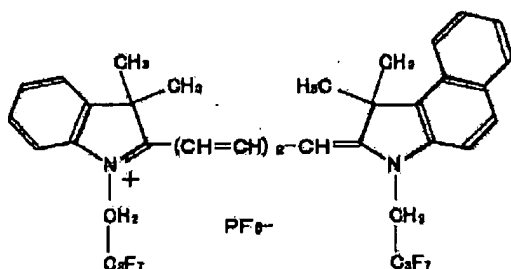
(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 記録層のディスク半径方向における膜厚が均一であるとともに、ディップ法で塗膜可能な記録層を有する追記型光記録媒体を提供する。

【解決手段】 追記型光記録媒体は基板上に記録層、中間層及び保護層を有し、記録層は下記構造式のような炭素数3以上のフッ化アルキル基を有するシアニン色素をフッ素置換エーテルに溶解した溶液をディップ法で基板上に塗布することによって形成される。

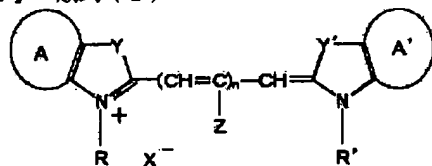
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にシアニン系色素を含む記録層を備え、光照射により情報が記録・再生される光情報記録媒体において、前記シアニン系色素が下記一般式(1)で表わされ、

【化1】一般式(1)：



(式中、R及びR'は、それぞれ、同一でも異なってもよく、フッ素置換されたアルキル基を示す。nは重合数を表わし、0～3の整数である。Zは水素原子、アルキル基、またはハロゲンを示す。また、nが2以上のとき、Zはそれぞれ同一でも異なってもよい。Y及びY'はそれぞれ同一でも異なってもよく、C(CH₃)₂、HC=CH、SまたはOを示す。X⁻は対イオンを示し、ハロゲンイオンまたはハロゲン化合物のイオンを示す。A及びA'は、それぞれ、同一でも異なってもよく、ベンゼン環または置換ベンゼン環を形成する原子群を示す。) 前記記録層は、前記シアニン系色素のフッ素置換エーテル溶液を用いたディップ法により形成されてなることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 前記シアニン系色素のフッ素置換されたアルキル基の炭素数が3以上であることを特徴とする請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 前記記録層が前記フッ素置換エーテルを90重量%以上含む溶液を用いてディップ法により成膜されてなることを特徴とする請求項1または2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 前記フッ素置換エーテルが、ノナフルオロブチルメチルエーテルまたはノナフルオロブチルエチルエーテルであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】 前記記録層が、5～30重量%の劣化抑制剤を含有していることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の光情報記録媒体。

【請求項6】 前記記録層上に、中間層及び保護層が順次形成され、中間層が金、銀、銅及びアルミニウムからなる群から選択された一種の金属またはその合金で構成されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機色素を含む記録層を備えた光情報記録媒体に関し、さらに詳細には生産性に優れるとともに、優れた記録特性及び保存安定性を持つ追記型光情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報化技術の発達により、小型で且つ大容量の記録媒体である光記録媒体が使用されている。かかる光記録媒体は、CD-ROM、DVD-ROM等の再生専用媒体、1回だけの書き込みが可能なCD-R(コンパクトディスクレコーダブル)等の追記型記録媒体、及びMO、DVD-RAMに代表される書換え型媒体に分類される。このうち、追記型記録媒体では、記録層の記録材料として有機色素が通常用いられている。追記型記録媒体では、情報の記録の際にレーザー光を記録層に照射し、その熱エネルギーによって記録層を構成する有機色素を変質させ、その光学的特性を変化させることにより記録が行なわれる。このような追記型記録媒体の記録層に用いられる有機色素としてはシアニン系色素が知られている(特開昭58-112790、特開昭59-24692、特開平5-67349等)。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】シアニン色素はアルコールやアセチレングリコールのような極性有機溶媒に対する溶解度が高い。しかしながら、極性有機溶媒は表面張力が大きいので乾燥工程において膜厚むらが生じ易いという理由から、生産性に優れたディップ法による成膜は事実上不可能であった。そのため、シアニン色素溶液を極性有機溶媒に溶解した溶液を用いて記録層を成膜するには、スピンコート法を用い、しかもその雰囲気温度、湿度及び蒸気圧を高精度に制御する必要があった。スピンコート法は、強力な遠心力とベルヌーイ流による強制乾燥により、追記型光ディスクの周方向位置に関して均一な膜厚の記録膜を形成することができる。しかしながら、ディスクの半径方向位置に対しては膜厚差が生じ易く、内外周ともに均一な膜厚を形成するためには極めて緻密な制御を必要としていた。

【0004】さらに、スピンコート法は、1枚のディスク毎に色素溶液を塗布する必要があるとともに、ディスク1枚当たりの塗布作業に数十秒程度の時間がかかるため、追記型光ディスクの生産工程において色素塗布工程が律速となっていた。これを改善してスループットを増大するには、1つの生産ラインに高精度且つ高性能のスピンコーターを複数台備える必要があり、その結果、生産設備の大型化及び生産コストが増すという問題があった。

【0005】さらに、アルコールやアセチレングリコールのような極性有機溶媒は吸湿性が高く、とりわけスピンコート工程において、溶媒の気化熱により吸湿性は更に加速される。有機色素から構成される記録層上に水分子が吸着すると、ジッターの増加などの記録及び再生特性の劣化を招く。また、シアニン色素から構成される記録層に隣接する層、例えば、金属膜からなる反射膜や相変化膜からなる第2記録層などとの密着性にも悪影響を与え、記録特性の劣化の原因となっていた。

【0006】特開平3-142281号は、特定のシアニン色素を用いた高感度且つ耐光性に優れた情報記録媒体を開示しており、シアニン色素として炭素原子数1〜4のフッ化アルキル基で修飾されたシアニン色素を用いている。しかしながら、この文献は、本発明で開示したようなシアニン色素をフッ素置換エーテルに溶解した溶液を用いてディップ法により記録層を成膜することは開示していない。

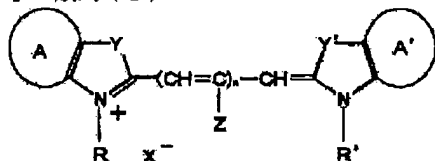
【0007】本発明は、前記従来技術の問題を解消するためになされたものであり、その目的は、極性有機溶媒を用いずにシアニン色素を含む記録層を形成することができる光情報記録媒体を提供することにある。また、本発明は、半径方向の記録層の膜厚が均一であるディスク状の追記型光情報記録媒体を提供することを目的とする。本発明のさらなる目的は、ディップ法による記録層の成膜を可能にし、生産性及び記録特性に優れた、シアニン色素系記録層を有する光情報記録媒体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、基板上にシアニン系色素を含む記録層を備え、光照射により情報が記録・再生される光情報記録媒体において、前記シアニン系色素が下記一般式(1)で表わされ、前記記録層は前記シアニン系色素のフッ素置換エーテル溶液を用いたディップ法により形成されてなることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【0009】

【化2】一般式(1)：



【0010】式中、R及びR'は、それぞれ、同一でも異なってもよく、フッ素置換されたアルキル基を示し、好ましくは、 $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ または $-\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ である。nは重合数を表わし、0〜3の整数であり、好ましくは2である。Zは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルカルボキシ基、アルキルスルホン基、またはハロゲンを示し、好ましくは、水素、メチル基、塩素である。また、nが2以上のとき、Zはそれぞれ同一でも異なってもよい。Y及びY'は、それぞれ同一でも異なってもよく、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{HC}=\text{CH}$ 、SまたはOを示し、好ましくは $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ である。X⁻は、対イオンを示し、ハロゲンイオンまたはハロゲン化合物のイオンを示し、例えば、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、ハロゲン、 ZnCl^- である。式中、A及びA'は、それぞれ、同一でも異なってもよく、

く、ベンゼン環または置換ベンゼン環を構成する原子群であり、ベンゼン環またはナフタレン環が好ましい。式(1)で表されるシアニン色素として、特に、後述する実施例で用いる構造式(5)及び(6)で表されるシアニン色素が好ましい。

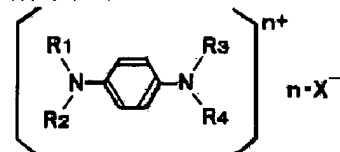
【0011】フッ素置換エーテルの表面張力は一般に極めて低いため、一般式(1)に示したシアニン色素の溶媒として用いることにより、ディップ法による記録層の成膜が可能となり、光情報記録媒体の生産性が向上する。一般式(1)に示したシアニン色素は、フッ素化アルキル基を有するためにフッ素置換エーテルと相溶性がある。フッ素置換エーテルとしては、例えば、ノナフルオロブチルメチルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテルが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の光情報記録媒体の記録層を構成する有機色素としては、一般式(1)で表わされるシアニン系有機色素に他のシアニン色素を添加しても良い。他のシアニン色素としては、スクアリリウム色素、アズレニウム系色素等のポリメチン系色素、フタロシアニン系色素のような大環状アザアヌレン系色素、ジチオール系色素など色素が挙げられ、これらの色素を1種または2種以上組み合わせて用いても良い。また、記録層には、シアニン色素の劣化抑制剤を添加してもよい。劣化抑制剤の含有率は5〜30重量%が好ましい。5重量%未満では劣化防止の効果が充分に発揮されず、一方、含有率が30重量%を超えると、レーザー光による記録ビットの制御が容易でなくなる。劣化抑制剤としては、ジチオール金属錯体、アミノ化合物、アゾ化合物などを用いることができ、例えば、下記的一般式(2)〜(4)に示される化合物が挙げられる。

【0013】

【化3】一般式(2)：



【0014】式(2)中、R1、R2、R3およびR4はそれぞれ、同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、フッ化アルキル基、アミン基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルカルボキシ基、アルキルスルホン基またはこれらの官能基を持つ芳香環を示す。X⁻はカウンターアニオンを示し、例えば、ハロゲンまたはハロゲン化合物である。nは化合物のイオン価数を示し、1または2である。一般式(2)の化合物は、R1、R2、R3及びR4が、それぞれ、ジアルキルアミノベンズであり、X⁻が ClO_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 ZnCl^- 、または CF_3SO_3^-

6

【0015】

$$\left[\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{A} \quad \text{M} \quad \text{A}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} \right]^{n-} \quad n \cdot \text{X}^{+}$$

【0016】

また、劣化抑制剤等の溶解性を向上させるためにフッ素

【0024】以下、本発明の光情報記録媒体の実施例に

ついて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0025】実施例1

この実施例では、図1に示したように、基板1上に記録層2、中間層3、保護層4を積層した構造を持ち、記録層にシアニン系色素及び劣化抑制剤としての α -Tolenazo- β -naphtholを含む追記型光記録ディスク10を製造する。

【0026】ポリカーボネート樹脂を射出成型して、プリフォーマットパターンが形成され且つ中心部にセンター孔を有する円盤上の透明基板を作製した。成型により得られた基板の断面構造及び平面構造の概要をそれぞれ図1及び図2に示す。基板1のプリフォーマットパターンには、記録/再生用のレーザービームを追従させるための案内溝5と、案内溝5によって画定される記録トラック8と、セクタのアドレスや基準クロックを表示するプリビット6とが形成される。案内溝5は、センター孔7と同心円の渦巻き状もしくは同心円状に形成されている。案内溝5は、ウォブル溝としてもよく、それによってトラッキング信号などの情報をこのウォブル溝から検出することもできる。本実施例において、案内溝5はウォブル溝を採用した。また、図1に示したように、案内溝5及びプリビット6はそれぞれ異なる深さに形成されている。

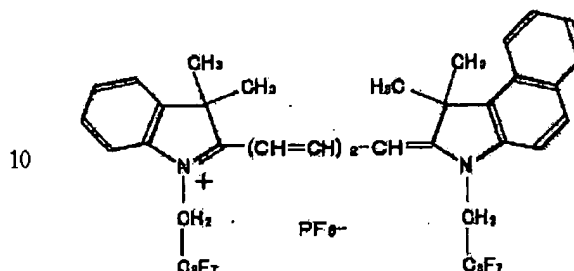
【0027】こうして得られたポリカーボネート基板1を複数枚用意し、各基板に以下に説明するディップ法を用いて記録層を形成した。最初に、下記構造式(5)に示すシアニン色素を用意した。構造式(5)に示すシアニン色素は、例えば、2-メチルインドレニンをフッ化アルキル基で置換し、シアニルやギ酸エステル等を反応させてイオン交換した後に、メタノールで精製することにより容易に合成することができる。合成法は、例えば、Walter Grahnらによる“Halogenated Indocyanine s: Synthesis, Conformational Behavior” Liebig's Ann. 1995, 1003-1009を参照することができる。このシアニン色素19重量部と α -Tolenazo- β -naphthol 1重量部を、ノナフルオロブチルエチルエーテル1980重量部に溶解した。得られた溶液を0.45 μ mのフィルターでろ過した。ろ液を、ディスク浸漬用タンクに充填した。次いで、低温雰囲気中で、複数枚のポリカーボネート基板1をハンガーに吊り下げてタンク内の溶液に浸漬し、引き上げ速度約0.5cm/sで引き上げた。各ポリカーボネート基板上に、膜厚70nmの色素層(記録層)が均一に形成された。

【0028】次いで、色素層を乾燥した後、基板の一面側の色素層上に、スパッタリング装置を用いてAg/Au合金からなる中間層を50nmで成膜した。中間層を成膜した後に基板の他面側についていた色素をアルコールにより洗浄し、最後に紫外線硬化樹脂をスクリーン印刷により中間層上に塗布し、膜厚10 μ mの保護層を形

成した。こうして、図1の示したような断面構造の追記型光記録媒体を得た。

【0029】

【化6】構造式(5)：



【0030】実施例2

構造式(5)に示すシアニン系色素19重量部と α -Tolenazo- β -naphthol 1重量部をノナフルオロブチルメチルエーテル3980重量部に溶解した。得られた溶液を0.45 μ mのフィルターでろ過した後、ろ液を、実施例1と同様にして複数のポリカーボネート基板上に、前述のディップ法を用いて塗布し、それぞれ、膜厚70nmの色素層を形成した。

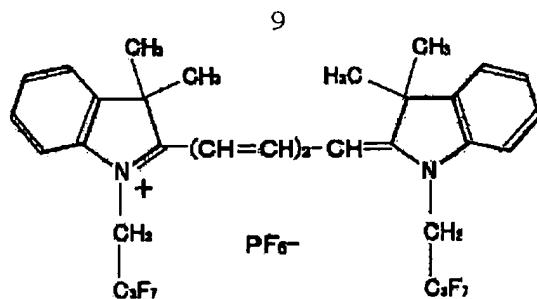
【0031】色素層を乾燥した後、基板の一面側に付着した色素層上にスパッタリング装置を用いてAg/Au合金からなる中間層を50nmで成膜した。中間層を成膜した後、基板の他面側に付着した色素をアルコールにより洗浄し、最後に中間層上に紫外線硬化樹脂をスクリーン印刷により塗布して、膜厚10 μ mの保護層を形成した。

【0032】実施例3

構造式(5)に示すシアニン系色素10重量部と下記構造式(6)に示すシアニン系色素9重量部と、TCI社より、オイルオレンジSSなどの商品名の色素材料として入手することができる α -Tolenazo- β -naphthol 1重量部をノナフルオロブチルエチルエーテル1980重量部に溶解した。構造式(6)に示すシアニン色素は、ベンゾインドレニン及び2-メチルインドレニンとの混合物を出発材料として構造式(5)と同様の合成法により合成することができる。得られた溶液を0.5 μ mのフィルターでろ過した後、ろ液を、実施例1と同様にして複数のポリカーボネート基板上に、前述のディップ法を用いて塗布し、各基板上に膜厚70nmの色素層(記録層)を形成した。

【0033】

【化7】構造式(6)：



【0034】色素層を乾燥した後、基板の一面側に付着した色素層上にスパッタリング装置を用いてAg/Au合金からなる中間層を50nmで成膜した。中間層を成膜した後、基板の他面側に付着した色素をアルコールにより洗浄し、最後に中間層上に紫外線硬化樹脂をスクリーン印刷により塗布し、膜厚10μmの保護層を形成した。

【0035】実施例4

構造式(5)に示すシアニン系色素19重量部とo-Toluenazo-β-naphthol 1重量部を、ノナフルオロブチルエチルエーテル1800重量部とメタノール180重量部の混合溶媒に溶解した。色素の溶媒に対する溶解性は実施例1の場合に比べて向上したことがわかった。得られた溶液を0.45μmのフィルターでろ過した後、ろ液を、実施例1と同様にして複数のポリカーボネート基板上に、前述のディップ法を用いて塗布し、各基板上に膜厚70nmの色素層を形成した。

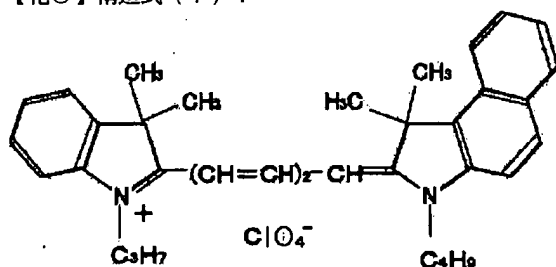
【0036】色素層を乾燥した後、基板の一面側に付着した色素層上にスパッタリング装置を用いてAg/Au合金からなる中間層を50nmで成膜した。中間層を成膜した後、基板の他面側に付着した色素をアルコールにより洗浄し、最後に中間層上に紫外線硬化樹脂をスクリーン印刷により塗布し、膜厚10μmの保護層を形成した。

【0037】比較例1

下記構造式(7)に示すシアニン系色素19重量部とo-Toluenazo-β-naphthol 1重量部を、ノナフルオロブチルエチルエーテル1980重量部に混合した。得られた混合液を0.45μmのフィルターでろ過した。しかしながら、シアニン色素は、ノナフルオロブチルエチルエーテルに殆ど溶解せず、色素はフィルターによりろ過された。

【0038】

【化8】構造式(7)：



【0039】比較例2

比較例1で用いた構造式(7)に示すシアニン系色素19重量部とo-Toluenazo-β-naphthol 1重量部をメタノール1980重量部に溶解した。得られた溶液を0.45μmのフィルターでろ過した後、ろ液を、実施例1と同様にして複数のポリカーボネート基板1上に前述のディップ法を用いて塗布し、各基板上に色素層を形成した。

【0040】実施例1～4並びに比較例1、2で得られる光記録ディスク上の色素膜厚を以下のようにして測定した。シアニン色素がディップコーティングされた後の基板の記録トラック領域に、白色光を照射して、実施例で用いたシアニン系色素の最大吸収波長である680nmの吸収強度を測定することによって基板にコーティングされた色素の膜厚を概算した。一枚の基板(ディスク)の記録エリア内に塗布された色素の最大膜厚と最小膜厚を求め、それらの膜厚差を表1に示す。本発明による実施例1～4の光記録ディスクでは、膜厚差は10nm～15nmであった。前述のように、比較例1の場合、色素は殆ど溶解しないためフィルターにより色素はろ過され、シアニン色素を基板上に塗布することができなかった。また、メタノールのみを溶媒にしてディップ法によるコーティングを行なった比較例3では、塗布は可能だが塗布むらが著しいことが分かった。

【0041】実施例1～4で得られた光記録ディスクを、線速1.2m/secで回転させ、波長780nm、開口度NA=0.50、出力14.0mWの半導体レーザーを用いてEFM信号を記録した。信号を記録した各々の光記録媒体の信号を波長783nm、開口度NA=0.45、出力値0.4mWの半導体レーザーを用いた再生装置で読み込み、ジッターメーターでジッター値を測定した。その結果、本発明による実施例1～4の光記録媒体のジッター値はいずれも23%以下で、記録媒体として十分な性能を有することがわかった。

【0042】

11

12

表1

	溶媒	記録エリア内の記録層の膜厚分布(nm)
実施例1	ナフタロ7'チルエチルエーテル	10nm
実施例2	ナフタロ7'チルメチルエーテル	10nm
実施例3	ナフタロ7'チルエチルエーテル	10nm
実施例4	ナフタロ7'チルエチルエーテル+メタノール	15nm
比較例1	ナフタロ7'チルエーテル	(コーティング不可)
比較例2	メタノール	120nm

【0043】 上記実施例では、追記型光記録媒体を用いて本発明を説明してきたが、本発明の光記録媒体はこれに限定されず、有機色素を記録層中に含む任意の光記録媒体に適応可能である。また、積層構造も実施例の構造に限定されず、中間層をさらに介在させたり、2つの積層構造体を貼り合わせた貼り合わせ型の光記録媒体を構成してもよい。

【0044】

【発明の効果】本発明では、フッ素置換されたアルキル基を持つシアニン系色素をフッ素置換エーテル溶媒と組み合わせて用いたため、ディップ法により色素を基板に塗布することが可能となった。それゆえ、複数の基板に同時に色素を塗布することが可能であり、生産性が向上する。また、溶媒として極性の低いフッ素置換エーテルを用いているので、ディスク状基板の半径方向における膜厚を均一化することができ、良好な記録・再生特性を*

*有する光記録媒体を提供することができる。

10 【図面の簡単な説明】

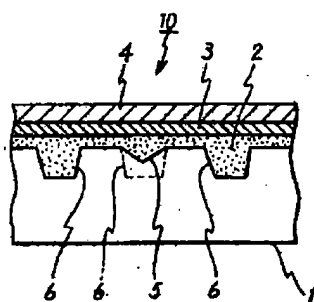
【図1】本発明の実施例に従う光記録ディスクの概略断面面図である。

【図2】本発明の実施例に従う光記録ディスクの平面図である。

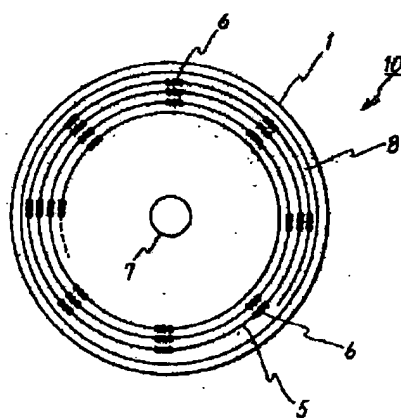
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 色素層
- 3 中間層
- 4 保護層
- 5 案内溝
- 6 ビット
- 7 センター孔
- 8 トラック
- 10 光記録媒体

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小原 浩志
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72)発明者 吉水 拓博
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 大塚 隆裕
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(8)

特開2000-289341

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA40 FA01
FA14 FA23 FB43 FB60 FB61
GA06
5D029 JA04 JA10 JC17